

PAT-NO: JP401132107A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01132107 A

TITLE: RARE EARTH MAGNET

PUBN-DATE: May 24, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKONOGI, ITARU

SHIOBARA, YUKIHIKO

SAKURAI, MITSURU

INT-CL (IPC): H01F007/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a rare earth magnet which is of good corrosion resistance and of weatheability, by coating the surface of a rare earth magnet made of rare earth intermetallic compound with an organic substance based resin which has water repellency.

CONSTITUTION: In a rare earth magnet made of rare earth intermetallic compound, the surface of the magnet body is coated with an organic substance based resin which has water repellency. And, in the fine powder bond magnet consisting of magnet powder made of rare earth intermetallic compound and bonding material, the inside of the magnet body is impregnated with thermosetting resin and further the surface thereof is coated with organic substance based resin which has water repellency. For example, said organic substance based resin employs either the mixture in which epoxy resin, phenol resin or polyester resin is mixed with 2~7wt.% fluorocarbon resin, or the fluorocarbon resin. And, said organic substance based resin has the coating thickness in the 1~50μm range.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-132107

⑪ Int.Cl.⁴

H 01 F 7/02

識別記号

庁内整理番号

Z-8525-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑭ 発明の名称 希土類磁石

⑮ 特 願 昭63-67339

⑯ 出 願 昭63(1988)3月23日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)3月31日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-78237

⑳ 発 明 者 小 此 木 格 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

㉑ 発 明 者 塩 原 幸 彦 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

㉒ 発 明 者 桜 井 充 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

㉓ 出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

希土類磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 希土類金属間化合物からなる希土類磁石において、該磁石体の表面を撥水性機能を有する有機物系樹脂でコーティングすることを特徴とする希土類磁石。

(2) 希土類金属間化合物からなる磁石粉末と結合材からなる微粉末結合型磁石において、該磁石体内部に熱硬化性樹脂を含浸させ、さらに表面を撥水性機能を有する有機物系樹脂でコーティングすることを特徴とする希土類磁石。

(3) 前記有機物系樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂またはポリエステル樹脂に重量比で2～70%のフッ素樹脂を混合したものであることを特徴とする第1項または第2項記載の希土類磁石。

(4) 前記有機物系樹脂を1μm～50μmの厚さにコーティングしたことを特徴とする第3項記載の希土類磁石。

(5) フッ素樹脂を1μm～50μmの厚さにコーティングしたことを特徴とする第1項または第2項記載の希土類磁石。

(6) 前記フッ素樹脂が四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(PFA)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(EPE)、四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂(ETFE)、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂(PCTFE)、三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂(ECTFE)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、フッ化ビニル樹脂(PVE)から選ばれた1種であることを特徴とする第3項～第5項いずれかに記載の希土類磁石。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、希土類磁石の表面を有機物系樹脂でコーティングした耐酸化性に優れた高強度の希土

類磁石に関するものである。

〔従来の技術〕

永久磁石は、大きく分けてフェライト磁石、アルニコ磁石、希土類磁石の3つに分類されるが、近年のOA機器、FA機器の小型化、高効率化に伴い、中でも希土類磁石の需要は大きく伸びてきた。

希土類金属間化合物からなる永久磁石は製造法により、①焼結型、②ボンド型、③鋳造型の3種類に分類されることが知られている。

また希土類磁石は、その組成から希土類金属(Rと称す) - コバルト系磁石と希土類 - 鉄系磁石に大別される。

希土類 - 鉄系磁石は、GM社(ゼネラルモータ社)と住友特殊金属(株)が、1983年に発表した磁石である。

これらは共に、Nd, Fe, Bを主成分としているが、GM社は、超急冷法を採用(特開昭59-64739号公報)したのに対し、住友特殊金属(株)は、焼結法を採用している。(特公昭61-34242号

bal Cu_{0.06}Fe_{0.22}Ti_{0.018}) 7.6・Sm_{0.8}Y_{0.2}
(Co_{bal} Cu_{0.06}Fe_{0.20}Nb_{0.018}) 7.8・Sm_{0.7}
Ce_{0.3}(Co_{bal} Cu_{0.06}Fe_{0.24}Zr_{0.02}) 7.4・
Sm_{0.5}Pr_{0.5}(Co_{bal} Fe_{0.3}Cu_{0.07}Zr_{0.02}) 7.6
等の2相分離型(析出硬化型)のような磁壁のピンニングモデルの2つがある。

これら希土類金属間化合物は、その組成が希土類金属と遷移金属及び半金属或いは半導体元素からなる。このような希土類金属間化合物磁石は、湿度環境、或いは酸化雰囲気下では、磁石表面から酸化反応を生じ易い。特に鉄を主体にした希土類金属、鉄、ボロンからなるR-Fe-B系磁石は問題が多い。

そのため、モータ、リレー等にR-Fe-B系磁石を組み込んだ場合、その酸化物が脱落してトラブルの原因となることから殆ど実用化されていなかった。

例えば、特開昭59-48008号には、焼結法によるR-Fe-B系永久磁石が開示されているが、前記の酸化、錆等の問題に関しては何等言及されて

公報)

超急冷法の場合、厚み20μm位のリボンが得られ、その一つ一つの中は、単磁区粒子の臨界半径よりも、微細なサブミクロンオーダー(0.1μm~0.5μm)の結晶粒より構成されている。

従って、粒度177μm以下のバルク状粉末に粉砕しても、保磁力が出る状態に保持されているので、樹脂結合型磁石の原料として利用出来る。

さらに希土類磁石は、保磁力機構から見れば、希土類金属Rとコバルトからなる1-5系磁石例えば、

SmCo₅・CeCo₅・Sm_{0.5}Ce_{0.5}Co₅・YCo₅・PrCo₅・Sm(CoCu)₅

等、或いは基本組成が希土類金属、鉄、ボロンからなる希土類金属間化合物磁石のR-Fe-B系磁石のような、核磁区(ニュークリエーション)モデルで説明されるもの、また希土類金属Rと遷移金属からなるいわゆる2-17系磁石と呼ばれる希土類金属間化合物磁石例えば、

Sm(Co_{bal}Cu_{0.05}Fe_{0.02}Zr_{0.02}) 8.0・Sm(Co

いない。

その他従来防錆対策として、マンガン-ピスマス磁石の表面に、金属メッキ(特公昭42-11134号公報、特公昭43-8338号公報)或いは耐酸化性メッキを施す(特公昭57-73298号公報)ことや、希土類磁石の表面に、エポキシ樹脂等のコーティングを施すこと(特開昭51-21842号公報)が知られているが、これらメッキ被膜やコーティング被膜には微少なピンホールが、必ず発生することがよく知られ、これを防止することは出来なかった。

そのためこのピンホールから水分が侵入し錆が発生するという問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のようなピンホール発生の原因としては、

(1)下地となる磁石の表面が完全な平面または鏡面ではなく微細な凹凸或いは粉末間に生ずる隙間等のためにその上に形成された被膜にピンホールが発生する。

(2)メッキ液、コーティング液に使われている溶媒が被膜中に残留し、乾燥させた時に揮発するた

め、その跡がピンホールとして残る。

(3)技術的に完全な膜を形成することは実質的に不可能であるため、欠陥としてピンホールが発生する。

従来の $S m - C o$ (鉄を少量含んでいる) 等の磁石の場合は、上記のピンホールが、鉄の含有量が少ないため実用上大きな問題とはならなかったが、希土類-鉄系磁石の場合には、鉄の量が可なり多いため、他の磁石に比べ遥かに錆びやすいという性質があり、このため回転機であるモータ、VCM、或いはスピーカー、リレー等に磁石を組み込んで磁気回路を構成した場合、発錆のために機能低下を生ずる。

本発明は、上記のような問題点を解決する耐食性、耐候性の優れた希土類磁石を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明の第1は、希土類金属間化合物からなる希土類磁石において、該磁石体の表面を撥水性機能を有する有機物系樹脂でコーティングすること

エチレン・六フッ化プロピレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂 (EPE)、四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂 (ETFE)、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂 (PCTFE)、三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂 (ECTFE)、フッ化ビニリデン樹脂 (PVDF)、フッ化ビニル樹脂 (PVE) から選ばれた1種であることを特徴とするものである。

[作用]

本発明の第1は、撥水性機能を有する有機物系樹脂で磁石体の表面をコーティングすることにより前述のピンホールから侵入しようとする水分をはじくことが出来るため内部への侵入を防止することが出来るものである。

同様に本発明の第2は、磁石体の内部に熱硬化性樹脂を含浸させ、さらに表面をフッ素系樹脂で $1 \mu m \sim 50 \mu m$ の厚さにコーティングすることにより同様の作用を行うものである。

本発明の希土類磁石は、

①希土類金属とコバルトからなる所謂 RCo_5 系希

土類金属間化合物磁石、例えば

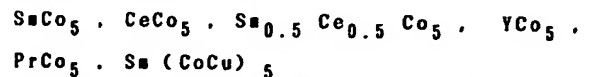
また本発明の第2は、希土類金属間化合物からなる磁石粉末と結合材からなる微粉末結合型磁石において、該磁石体内部に熱硬化性樹脂を含浸させ、さらに表面を撥水性機能を有する有機物系樹脂でコーティングすることの特徴とする希土類磁石である。

そして有機物系樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂またはポリエステル樹脂に、重量比で2~70%のフッ素樹脂を混合したものであり、更に、この有機物系樹脂を $1 \mu m \sim 50 \mu m$ の厚さにコーティングするものである。

あるいは前記有機物系樹脂としてフッ素樹脂単独を $1 \mu m \sim 50 \mu m$ の厚さにコーティングした希土類磁石である。

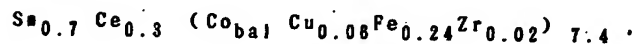
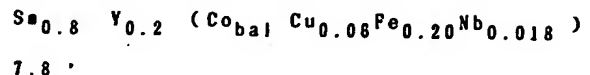
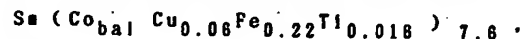
そして上記発明第1及び第2における、フッ素樹脂が四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂 (PFA)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂 (FEP)、四フッ化

土類金属間化合物磁石、例えば



等の一般的に1-5系と呼ばれる群の希土類コバルト磁石。

②希土類金属と遷移金属からなる所謂2-17系と呼ばれる希土類金属間化合物磁石、例えば、

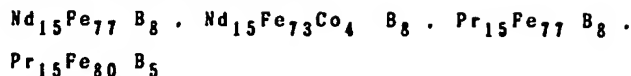


等の組成式で示される磁石材料であり、希土類金属は重量比で20~30%と前記1-5系に比べ省資源型の磁石。

③基本組成が希土類金属Rと鉄Fe及びボロンBからなる希土類金属間化合物磁石で、飽和磁化 ($4\pi I_s$) が大きく、かつ異方性磁場 (H_a) も大きいことから現存磁石の中では最高性能を示

す磁石である。

原子比組成式で示せば、



等の希土類金属間化合物であり、その組成範囲は、希土類金属は8～18%、遷移金属73～88%、As, Sb, Bi, B, C, Si, P, Seなどの半金属、半導体元素を4～9%含有しているものである。

本発明は、このような①～③の希土類磁石表面に物理的、または化学的方法により有機物樹脂を被覆するものである。

ここで有機物樹脂は、撥水機能を有する樹脂でなければならない。撥水機能とは湿度環境下で水分をはじく作用をいうものである。

詳しく述べると、磁石が錆びるのは、磁石中の鉄と水分中に含まれるH-OHが、置換反応を起こし、錆である水酸化第2鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ を形成するためである。

従って、この置換反応を防止するため、磁石表

面に水分をはじく撥水性有機物コーティング膜を形成させる。

この物質は有機物樹脂で、膜厚みは1 μm 以上であれば良い。

ここで本発明の第1及び第2に用いられるフッ素樹脂は、

四フッ化エチレン樹脂(PTFE)



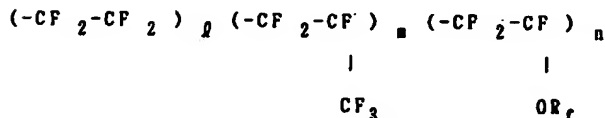
四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(PFA)



四フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)



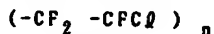
四フッ化エチレン・6フッ化プロピレンパーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(EPE)



四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂



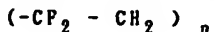
三フッ化塩化エチレン樹脂(PCTFE)



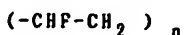
三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂



フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)



フッ化ビニル樹脂(PVE)



である。

そしてエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂またはフェノール樹脂へのフッ素樹脂の混合量は、重量比で2%未満では、耐候性が小さく、70%を超えると均一に混合出来ないため被覆ムラや被覆強

度を落とすため適当でないので2～70%の範囲とした。

また被覆厚さは、1 μm 未満では不均一層の発生による信頼性確保が困難であるため1 μm 以上とした。一方、50 μm を超えると作業時間が長くなり高いコストになるので好ましくない。

本発明は、フッ素樹脂を単独で用いても所望の効果は得られるが、更に撥水性のないエポキシ、アクリル等の樹脂と混合することにより効果が得られるものである。

フッ素樹脂は、他の樹脂に比べて金属(磁石は金属間化合物)との密着性が良くない。

通常金属にフッ素樹脂をコーティングする場合には、数百℃に加熱して焼き付けることにより、強固な密着性を得ているが、磁石の場合には加熱すると、磁気特性が劣化して実用に耐えられなくなるので、焼き付けコーティングが出来ない。

従って、他の樹脂と混合することにより、撥水性を保持しながら、なおかつ密着性を向上させることが出来被覆の耐久性が向上する。

次に本発明の実施例について述べる。

〔実施例〕

〔実施例 - 1〕

原子比が、 $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ である超急冷法により得られた粉末を、 $177\mu m$ 以下に粉砕した後、エポキシ樹脂を加え圧縮成形した。

これを $155^{\circ}C$ において1時間保持して熱硬化させ磁石を得た。

この磁石に第1表に示す条件でコーティングした。

第1表

試料 No.	コーティング材 配合比率 (重量比)	コーティング 材厚み (mm)
1	エポキシ : PTFE-99:1 磁粉	10
2	" : PTFE-95:5	8
3	" : PTFE-95:5	0.5
4	" : PTFE-80:20	10
5	" : PCTFE-70:30	20
6	フェノール : PTFE-80:40 磁粉	10
7	" : PPA-80:40	12
8	" : FEP-80:40	11
9	" : ETFE-80:40	9
10	" : PCTFE-80:40	10
11	" : PTFE-25:75	15

磁石の性能は、

$(BH)_{max} = 7.6 (MGoe) \cdot Br = 5.9 (KG) \cdot Hc = 15.4 (kOe) \cdot bHc = 5.3 (kOe) \cdot$ 密度 $= 8.8 (g/cm^3)$ であった。

ここで、試料No. 1 ~ 11 を温度 $80^{\circ}C$ 、湿度 95% 以上の恒温恒湿環境下に1500時間さらした後の磁気性能及び外観変化の結果を第2表に示す。

比較例として、コーティングを施さなかった磁石についても示した。

第2表に示すようにNo. 1 及びNo. 11 は夫々エポキシ樹脂またはフェノール樹脂にフッ素樹脂を2%以下、及び70%以上混合したため耐蝕性が低下している。

第2表

No.	磁気性能				耐食性外観 変化
	Br (KG)	bHc (kOe)	Hc (kOe)	$(BH)_{max} (MGoe)$	
1	5.4	4.9	14.9	6.6	△赤サビ少々発生
2	5.6	5.0	15.0	7.0	○若干変色
3	5.8	4.8	14.8	6.5	○ "
4	5.7	5.3	15.3	7.5	◎変化なし
5	5.6	5.1	15.2	7.5	◎ "
6	5.7	5.2	14.8	7.6	◎ "
7	5.7	5.1	15.1	7.4	◎ "
8	5.8	5.2	15.2	7.6	◎ "
9	5.7	5.2	15.1	7.5	◎ "
10	5.7	5.2	15.3	7.5	◎ "
11	5.4	4.8	14.8	6.5	△赤サビ少々発生
比較例	5.0	4.6	14.5	5.9	×赤サビ全面発生

【実施例-2】

急冷薄膜法で作った、

$Nd_{0.14}(Fe_{0.94}B_{0.06})_{0.86}$ 合金の薄膜をボールミルで微粉砕し粒径 $177\mu m$ 以下の磁性粉を得た。

この磁性粉にエポキシ樹脂 1~3 重量% 加え十分に混練した後、所定の形に圧縮成形し、 $150^{\circ}C$ で 1 時間キュアー処理をしてエポキシ樹脂を硬化させた。

得られた磁石はトリクレンで洗浄した後、PTEF を吹付け $150^{\circ}C$ で 1 時間焼付け表面に約 $5\mu m$ の被覆を形成した。

次に再度 PTEF を吹付け合計 $10\mu m$ の被覆を行った。第 3 表に本発明による磁石と、比較例として被覆をしていない磁石を夫々湿度 95%、温度 $60^{\circ}C$ の中へ入れた時の目視判定による錆の発生状況を示す。

第 4 表

サンプル	保持時間 (湿度 95%, 温度 $60^{\circ}C$)		
	10 Hr	100 hr	500 Hr
PED	○	○	○
PCTFE	○	○	○
PVDF	○	○	○

第 4 表から明らかなように、フッ素系樹脂を被覆することによって耐蝕性が飛躍的に改善されることが判る。

【実施例-4】

実施例-1 と同様に樹脂結合型磁石を作り、フッ素樹脂を重ね塗ることにより膜厚約 $0.5\mu m$ 、 $1\mu m$ 、 $10\mu m$ 、 $30\mu m$ 、 $50\mu m$ 、 $70\mu m$ の磁石を作った。これらを湿度 95%、温度 $60^{\circ}C$ の中へ入れ前例と同様に試験を行った。その結果を第 5 表に示す。

第 3 表

サンプル	保持時間 (湿度 95%, 温度 $60^{\circ}C$)		
	10 Hr	100 hr	500 Hr
本発明	○	○	○
比較例	×	×	×

以下、○：発生なし、△：一部発生、×：全体的に発生を示す。

第 3 表から明らかなように、いずれもフッ素樹脂で被覆することによって耐蝕性が飛躍的に改善されることが判った。

【実施例-3】

実施例-1 と同様に樹脂結合型磁石を作り、フッ素樹脂として、PEP、PCTFE、PVDF を用い、夫々約 $10\mu m$ の被覆を行った。その後湿度 95%、温度 $60^{\circ}C$ の中へ入れ耐蝕性の試験を行った。その結果を第 4 表に示す。

第 5 表

膜厚	保持時間 (湿度 95%, 温度 $60^{\circ}C$)		
	10 Hr	100 hr	500 Hr
$0.5\mu m$	×	×	×
$1.0\mu m$	△	×	×
$10\mu m$	○	○	△
$30\mu m$	○	○	△
$50\mu m$	○	○	○
$70\mu m$	○	○	○

第 5 表から、膜厚が $1\mu m$ 以下では実用的に十分な耐蝕性が得られないことが判る。また、 $50\mu m$ 以上では耐蝕性が変わっていない。

【実施例-5】

濃度の異なるフッ素樹脂溶液を作り 1 回の被覆作業で $10\mu m$ の被覆した磁石と 3 回の被覆作業で $10\mu m$ の被覆した磁石を作り実施例 3 と同様な試験を行った。その結果を第 6 表に示す。

第6表

重ね回数	保持時間 (湿度95%, 温度80℃)		
	10hr	100hr	500hr
1回	○	△	△
3回	○	○	○

第6表から同じ被覆の膜厚でも薄い膜を各層にした方が耐蝕性が優れることが判る。これは被覆を乾燥させるときに中に含まれている溶媒が蒸発し、それが膜にピンホールを作るが、1層ではその穴が埋められないからである。

〔実施例-6〕

各種の希土類磁石を製造し、次にエポキシ樹脂、PTFE及びPFAの混合物をコーティングし、耐熱試験(40℃×95%湿度×500時間)を行った。その結果を第7表に示す。

第7表

試料 No	磁石の種類	磁石の組成	膜厚 (μm)	40℃×95%RH ×500hrs.
S-1	焼結	SmCo_5	12	○
S-2	"	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.18}\text{Zr}_{0.01}) 7.6$	14	○
S-5	"	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ce}_{0.4}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.18}\text{Zr}_{0.01}) 7.4$	16	○
S-7	"	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$	15	○
S-12	樹脂結合	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.18}\text{Zr}_{0.02}) 8.3$	15	○
S-15	"	SmCo_5	14	○
比較例 -1	焼結	S-7と同じ組成	0	×
比較例 -2	樹脂結合	S-12と同じ組成	0	△

〔実施例-7〕

原子比が $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{Co}_4\text{B}_8$ である超急冷法により得られた粉末を100 μm 以下に粉砕した後、エポキシ樹脂を加え圧縮成形した。これを125℃において1時間保持して熱硬化させ磁石を得た。この磁石に第8表に示す条件でコーティングした。

第8表

試料 No	コーティング材 配合比率 (重量比)	コーティング 材厚み (μm)
21	エポキシ : PTFE = 99:1 樹脂	10
22	" : PTFE = 98:2	8
23	" : PTFE = 95:5	0.8
24	" : PTFE = 80:20	10
25	" : PCTFE = 70:30	18
26	フェノール : PTFE = 80:40 樹脂	10
27	" : PPA = 50:50	12
28	" : PEP = 80:40	20
29	" : ETPE = 55:45	9
30	" : PCTFE = 60:40	11
31	" : PTFE = 25:75	15

磁石の性能は、

$(BH)_{\max} = 11.0$ (MGoe) , $Br = 7.2$ (KG) , $iHc = 9.8$ (kOe) , $bHc = 5.0$ (kOe) , 密度 = 8.4 (g/cm³) であつた。

ここで、試料№21～31を温度80℃、湿度95%以上の恒温恒湿環境下に1500時間さらした後の磁気性能及び外観変化の結果を第9表に示す。

比較例として、コーティングを施さなかった磁石についても示した。

第9表に示すように№21及び№31は夫々エポキシ樹脂またはフェノール樹脂にフッ素樹脂を2%以下、及び70%以上混合したため耐蝕性が低下している。

第9表

№	磁気性能				耐食性外観変化
	Br (KG)	bHc (kOe)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	
21	8.8	4.8	9.4	8.8	△赤サビ少々発生
22	8.8	4.8	9.7	8.9	○若干藍色
23	8.9	4.8	9.8	9.2	○ "
24	7.1	5.0	9.8	10.7	◎変化なし
25	7.2	4.9	9.7	10.9	◎ "
26	7.1	5.1	9.9	11.0	◎ "
27	7.1	4.8	10.0	10.8	◎ "
28	7.2	4.9	9.8	10.9	◎ "
29	7.2	4.8	9.8	10.8	◎ "
30	7.2	5.0	9.8	10.9	◎ "
31	8.9	4.8	9.5	8.5	△赤サビ少々発生
比較例	8.5	4.5	9.2	7.9	×赤サビ全面発生

【実施例-8】

急冷薄膜法で作った

Nd 0.14 (Fe 0.89 Co 0.05 B 0.06) 0.88 合金の薄膜をボールミルで微粉砕し粒径90μm以下の磁性粉を得た。この磁性粉にエポキシ樹脂1～3重量%加え十分に混練した後、所定の形に圧縮成形し、150℃で1時間キュア処理をしてエポキシ樹脂を硬化させた。

得られた磁石はトリクレンで洗浄した後、PTFEを吹付け150℃で1時間焼付け表面に約5μmの被覆を形成した。

次に再度PTFEを吹付け合計10μmの被覆を行った。第10表に本発明による磁石と、比較例として被覆をしていない磁石を夫々湿度95%、温度80℃の中へ入れた時の目視判定による錆の発生状況を示す。

第10表

サンプル	保持時間 (湿度95%, 温度80℃)		
	10 hr	100 hr	500 hr
本発明	○	○	○
比較例	×	×	×

第10表から明らかなように、いずれもフッ素樹脂で被覆することによって耐蝕性が飛躍的に改善されることが判った。

【実施例-9】

実施例-7と同様に樹脂結合型磁石を作り、フッ素樹脂として、PEP、PCTFE、PVDFを用い、夫々約10μmの被覆を行った。その後湿度95%、温度80℃の中へ入れ耐蝕性の試験を行った。

その結果を第11表に示す。

第11表

サンプル	保持時間 (湿度95%, 温度80℃)		
	10 hr	100 hr	500 hr
PED	○	○	○
PCTFE	○	○	○
PVDF	○	○	○

第11表から明らかなように、フッ素系樹脂を被覆することによって耐蝕性が飛躍的に改善されることが判る。

【実施例-10】

実施例-7と同様に樹脂結合型磁石を作り、フッ素樹脂を重ね塗りすることにより膜厚約0.5 μm 、1 μm 、10 μm 、30 μm 、50 μm 、70 μm の磁石を作った。これらを湿度95%、温度60℃の中へ入れ前例と同様に試験を行った。その結果を第12表に示す。

第12表

膜 厚	保持時間 (湿度95%, 温度60℃)		
	100hr	1000hr	5000hr
0.5 μm	×	×	×
1.0 μm	△	×	×
10 μm	○	○	△
30 μm	○	○	△
50 μm	○	○	○
70 μm	○	○	○

第12表から、膜厚が1 μm 以下では実用的に十分な耐蝕性が得られないことが判る。また、50 μm 以上では耐蝕性が変わっていない。

第13表

試料 No.	コーティング材 配合比率 (重量比)	コーティング 材厚み (μm)
41	ポリエステル樹脂 : PTFE-99: 1	12
42	" : PTFE-98: 2	7
43	" : PTFE-95: 5	0.8
44	" : PTFE-80: 20	10
45	" : PCTFE-70: 30	15
46	" : EPE-60: 40	11
47	(フェノール樹脂 : エポキシ樹脂) 50 : 50 : PFA-50: 50	13
48	(ポリエステル樹脂 : エポキシ樹脂) 50 : 50 : PEP-60: 40	20
49	(フェノール樹脂 : ポリエステル樹脂) 60 : 40 : ETFE-60: 40	8
50	(フェノール樹脂 : ポリエステル樹脂 : エポキシ樹脂) 20 : 30 : 50 : PCTFE-55: 45	10
51	(フェノール樹脂 : ポリエステル樹脂 : エポキシ樹脂) 20 : 30 : 20 : PTFE-25: 75	13

【実施例-11】

原子比が、 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{74}\text{Co}_7\text{B}_6$ である超急冷法により得られた粉末を、120 μm 以下に粉碎した後、エポキシ樹脂を加え圧縮成形した。これを180℃において1時間保持して熱硬化させ磁石を得た。この磁石に第13表に示す条件でコーティングした。

磁石の性能は、

$$(\text{BH})_{\text{max}} = 11.5 \text{ (MGoe)} \cdot \text{Br} = 7.4 \text{ (KG)} \cdot$$

$$\text{IHc} = 9.4 \text{ (KOe)} \cdot \text{bHc} = 4.8 \text{ (KOe)} \cdot$$

密度 = 8.6 (g/cm^3) であった。

ここで、試料No.41~51を温度80℃、湿度95%以上の恒温恒湿環境下に1500時間さらした後の磁気性能及び外観変化の結果を第14表に示す。

比較例として、コーティングを施さなかった磁石についても示した。

第14表に示すようにNo.41及びNo.51は夫々エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂またはフェノール樹脂にフッ素樹脂を2%以下、及び70%以上混合したため耐蝕性が低下している。

No.	磁 気 性 能			耐食性外観 変 化
	Br(KG)	bHc(KOe)	lHc(KOe)	(BH) _{max} (MGOe)
41	8.9	4.7	8.5	9.8
42	7.0	4.7	8.9	10.0
43	8.9	4.7	8.8	10.4
44	7.4	4.9	9.1	11.4
45	7.3	4.8	9.0	11.5
46	7.4	4.8	8.9	11.3
47	7.4	4.9	9.2	11.3
48	7.4	4.9	9.1	11.2
49	7.4	4.8	9.1	11.4
50	7.4	4.8	9.2	11.4
51	7.1	4.7	8.9	10.5
比較例	8.8	4.7	8.0	8.9
				△赤サビ少々発生 ○若干染色 ◎変化なし ×赤サビ全面発生

本実施例は、焼結希土類磁石及び各種組成の磁石について調べたものである。

磁石表面にコーティングすることによって、優れた防錆効果が得られた。磁石表面をこのような有機物樹脂でコーティングすれば、大変優れた機能を得ることが出来た。

〔発明の効果〕

以上に述べたように希土類磁石表面を、撥水性有機物樹脂でコーティングすることにより実用に満足する耐蝕性、耐候性を有する新しい磁石を得られた。

本発明を実施した時の具体的な効果は、

- (1) スピーカー、モータ、メータなどに応用した場合、長期信頼性、安定性を確保出来る。
- (2) 高精度磁気回路、高能率化の達成。
- (3) 高温、腐蝕性雰囲気条件で実用出来る用途拡大に結びつけられる。
- (4) 磁粉発生防止。
- (5) 割れ欠けがない。
- (6) 磁石の熱的安定性、耐熱性が高められる。

(7) 機械強度向上。

等の効果を奏するものである。

代理人 弁理士 佐々木宗治

第1頁の続き
優先権主張

㊟昭62(1987)3月31日㊟日本(JP)㊟特願 昭62-78239

㊟昭62(1987)8月19日㊟日本(JP)㊟特願 昭62-205609